

PCT

世界知识产权组织
国际局



按照专利合作条约 (PCT) 所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号: B01D 53/62, A24D 3/06, 3/16		A1	(11) 国际公布号: WO98/55211
			(43) 国际公布日: 1998年12月10日(10.12.1998)
(21) 国际申请号: PCT/CN98/00083		(81) 指定国: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN; YU, ZW, ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG)	
(22) 国际申请日: 1998年6月4日(04.06.1998)			
(30) 优先权: 97105902.0 1997年6月4日(04.06.1997) CN			
(71)(72) 发明人/申请人: 崔文艳(CUI, Wenyan) [CN/CN]; 中国山东省青岛市延安三路218号, 邮政编码:266071, Shandong (CN)。			
(74) 代理人: 永新专利商标代理有限公司北京办事处(NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE); 中国北京市金融大街27号投资广场A座10层, 邮政编码:100032, Beijing (CN)。		本国际公布: 包括国际检索报告。	
(54) Title: A COMPOUND FOR REMOVING HARMFUL COMPONENTS FROM CIGARETTE SMOKING AND A METHOD FOR PREPARING THE COMPOUND			
(54) 发明名称: 一种香烟滤毒剂组合物及其制备方法			
(57) Abstract			
<p>This invention relates to a compound, which is used to removing harmful components from cigarette smoking, and a method for preparing the compound, in said compound: (1) 0.5-8.0 % (by weight) of the compound selected from a group consisting of soluble Pd salts, Pt acid or salts, or the mixture thereof; (2) 0.05-2.0 % (by weight) of the compound selected from a group consisting of phosphatic acid or soluble phosphates, molybdic acid or soluble molybdates, phosphato-molybdic acid or phosphato-molybdates, phosphato-tungstic acid or phosphate-tungstates, or the mixture thereof; (3) 0.5-8.0 % (by weight) of the compound selected from a group consisting of soluble salts of Cu, Ni, and Fe, or the mixture thereof; and (4) 85.0-98 % (by weight) of the compound being porous support material.</p>			

(57) 摘要

本发明提供了一种香烟滤毒剂组合物及其制备方法，该组合物包括：

(1) 0.5—8.0%（重量）的一种选自可溶性钡盐，铂酸或其盐，或它们的混合物中的物质；

(2) 0.05—2.0%（重量）的一种选自磷酸或其可溶性盐，钼酸或其可溶性盐，磷钼酸或其可溶性盐，磷钨酸或其可溶性盐，或它们的混合物的物质；

(3) 0.5—8.0%（重量）的铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物；以及

(4) 85.0—98.0%(重量)的多孔透气性载体。

以下内容仅供参考

在按照 PCT 所公布的国际申请小册子首页上所采用的 PCT 成员国国家代码如下：

AL 阿尔巴尼亚	EE 爱沙尼亚	KR 韩国	PT 葡萄牙
AM 亚美尼亚	ES 西班牙	KZ 哈萨克斯坦	RO 罗马尼亚
AT 奥地利	FI 芬兰	LC 圣卢西亚	RU 俄罗斯联邦
AU 澳大利亚	FR 法国	LJ 列支敦士登	SD 苏丹
AZ 阿塞拜疆	GA 加蓬	LK 斯里兰卡	SE 瑞典
BA 波斯尼亚-黑塞哥维那	GB 英国	LR 利比里亚	SG 新加坡
BB 巴巴多斯	GD 格拉纳达	LS 莱索托	SI 斯洛文尼亚
BE 比利时	GE 格鲁吉亚	LT 立陶宛	SK 斯洛伐克
BF 布基纳法索	GM 冈比亚	LU 卢森堡	SL 塞拉利昂
BG 保加利亚	GH 加纳	LV 拉托维亚	SN 塞内加尔
BJ 贝宁	GN 几内亚	MC 摩纳哥	SZ 斯威士兰
BR 巴西	GR 希腊	MD 摩尔多瓦共和国	TD 乍得
BY 白俄罗斯	GW 几内亚比绍	MG 马达加斯加	TG 多哥
CA 加拿大	HR 克罗地亚	MK 前南斯拉夫马其顿共和国	TJ 塔吉克斯坦
CF 中非共和国	HU 匈牙利	ML 马里	TM 土库曼斯坦
CG 刚果	ID 印度尼西亚	MN 蒙古	TR 土耳其
CH 瑞士	IE 爱尔兰	MR 毛里塔尼亚	TT 特立尼达和多巴哥
CI 科特迪瓦	IL 以色列	MW 马拉维	UA 乌克兰
CM 喀麦隆	IN 印度	MX 墨西哥	UG 乌干达
CN 中国	IS 冰岛	NE 尼日尔	US 美国
CU 古巴	IT 意大利	NL 荷兰	UZ 乌兹别克斯坦
CY 塞浦路斯	JP 日本	NO 挪威	VN 越南
CZ 捷克共和国	KE 肯尼亚	NZ 新西兰	YU 南斯拉夫
DE 德国	KG 吉尔吉斯斯坦	PL 波兰	ZW 津巴布韦
DK 丹麦	KP 朝鲜民主主义人民共和国		

一种香烟滤毒剂组合物及其制备方法

发明所属领域

本发明涉及一种香烟滤毒剂组合物及其制备方法，特别涉及一种能快速地将香烟吸燃过程中产生的CO转化成CO₂并有效地降低吸入人体内的焦油量以及其他有害尘埃和气体的香烟滤毒剂及其制备方法。

发明背景

CO对人体的危害主要体现在以下几个方面：人体吸入CO后，CO与血液中的血红蛋白结合，造成人体缺氧，久而久之会对人的中枢神经系统造成永久性的损害，心血管系统也可能受到不利影响。近来，人们越来越多地注意到了吸烟对身体的危害，对于吸烟过程产生的有害物质例如焦油、尼古丁、尘埃等对人体的危害性已有过许多报道，并采取了多种措施以降低这些物质对吸烟者的损害。例如，在卷烟类型和烟叶辅料上下功夫，在卷烟上加过滤嘴，在过滤嘴上加活性炭滤层等。但人们常常忽略了吸烟过程中产生的CO、H₂S、醛类等有毒气体对吸烟者的危害，其中尤以CO对人体的危害为最甚。研究结果表明，每支香烟产生的CO量为18mg左右，吸烟者每吸一口香烟吸进的气体中CO的含量不低于1000ppm，人如果连续在此环境中呼吸，不到60分钟就会引起严重中毒甚至昏迷。因此，对于吸烟者来说，吸烟过程中吸入的CO对其健康的危害是十分严重的。此外，随着工业化程度的提高，空气污染程度加剧，以CO为原料或能源的工矿企业在生产工程中的CO以及其他有害气体的意外泄漏，火灾前期CO的产生，以及大量矿物燃料的使用，例如机动车排放的尾气，使空气中的有害气体如CO、H₂S等的浓度增加，影响了人类的健康。

美国专利USP5, 258, 340披露一种将CO转化成CO₂的催化剂, 该催化剂包括钯盐、钼盐或钨盐; 铜、镍或铁中的任何一种的金属盐; 金属盐的用量应足以使所述的经氧化了还原性的气体后的处于还原态的钯盐、钼盐或钨盐, 在空气中与还原性气体接触时, 氧化成其氧化态; 以及负载所述的混合物的载体。如该美国专利说明书所述, 当CO的浓度为0.2% (体积) 时, 该催化剂将CO转化成CO₂的速度为42秒。这样的响应速度对于消除吸烟过程中产生的CO对吸烟者的危害是毫无意义的。此外, 该催化剂对吸烟过程中产生的焦油、尘埃、H₂S等没有作用效果。同时, 将还原态的活性金属 (Pd、Mo、W) 转化成其氧化态的活性金属的再生速率也不理想, 因此, 该催化剂不适用于香烟滤嘴中。

发明目的

本发明的一个目的是提供一种能快速地将吸烟过程中产生的CO转化成CO₂并有效地降低吸烟过程中产生的焦油、尘埃的香烟滤毒剂组合物。

本发明的另一个目的是提供一种能有效地降低吸烟过程中产生的有害毒素对吸烟者的危害同时又不影响烟草味道的香烟滤毒剂组合物。

本发明的再一个目的是提供制备如上所述的香烟滤毒剂组合物的方法。

本发明还有一个目的是提供一种能快速和连续地将环境中的CO转化成CO₂并有效地降低其他还原性气体含量的滤毒剂组合物。

发明简述

本发明涉及一种香烟滤毒剂组合物, 包括:

(1) 0.5—8.0% (重量) 的一种选自可溶性钯盐、钼酸或其可溶性盐, 或其混合物的物质;

(2) 0.05—2.0% (重量) 的一种选自磷酸或其可溶性盐, 钼酸或其可溶性盐, 磷钼酸或其可溶性盐, 磷钨酸或其可溶性盐, 或它们的混合物的物质;

(3) 0.5—8.0% (重量) 的一种选自铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物的物质; 以及

(4) 85.0—98.0%(重量)的一种多孔透气性载体。

本发明还涉及一种香烟滤毒剂组合物的制备的方法, 包括下述步骤:

(1) 分别制备钼盐或铂盐的水溶液, 磷酸或其可溶性盐, 钼酸或其可溶性盐, 磷钼酸或其可溶性盐, 磷钨酸或其可溶性盐、或它们的混合物, 以及铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物的水溶液, 将所制得的三种水溶液充分混合均匀, 在室温下放置8—18小时, 然后在60—80℃减压蒸馏至干;

(2) 将步骤(1)得到的固体物质溶于水以得到其水溶液;

(3) 选择一种多孔透气性载体;

(4) 将步骤(3)所选择的载体与步骤(2)得到的水溶液搅拌下混合均匀, 浸泡2—8小时, 然后将所得到的混合物在50~80℃干燥至干, 然后在室温下、大气中老化12~48小时。

发明的详细描述

本发明的发明人经过长期的研究实践, 发明了一种能快速地将吸烟过程中产生的CO转化成CO₂并能有效地吸附和转化吸烟过程中产生的其他有害的还原性气体如H₂S、NH₃等有害化合物以及焦油和烟尘的香烟滤毒剂组合物。本发明的香烟滤毒剂组合物包括:

(1) 0.5—8.0% (重量) 的一种选自可溶性钼盐、钼酸或其可溶性盐, 或其混合物的物质;

(2) 0.05—2.0% (重量) 的一种选自磷酸或其可溶性盐, 钼酸或其可溶性盐, 磷钼酸或其可溶性盐, 磷钨酸或其可溶性盐, 或它们的混合物的物质;

(3) 0.5—8.0% (重量) 的一种选自铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物的物质; 以及

(4) 85.0—98.0%(重量)的一种多孔透气性载体。

按照本发明的香烟滤毒剂组合物, 其中所述的可溶性钯盐或铂盐起着将还原性气体, 如CO、H₂S等催化转化成CO₂等的作用。可用于本发明的香烟滤毒剂组合物中的钯盐可以是: 硫酸钯, 氯化钯, 醋酸钯和硝酸钯; 可用的铂盐包括氯铂酸钠, 氯铂酸钾或氯铂酸; 优选钯盐, 特别优选的钯盐为氯化钯。

按照本发明, 可溶性钯盐或铂盐的用量优选为1.0—5.0 % (重量)。

在与还原性气体如CO反应后, 本发明的香烟滤毒剂组合物中的催化活性组分, 即含Pd或含Pt组分, 从其氧化态(Pd⁺⁺或Pt⁺⁺)变成还原态(金属Pd或Pt), 而失去反应活性。为了使其具有连续的反应活性, 本发明的香烟滤毒剂组合物中, 加入了铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物, 在其作用下, 当还原态的活性组分(Pd或Pt)在空气中与所述的还原性气体接触时, 其又迅速转变成氧化态。此外, 其中的铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物还起到稳定本发明的滤毒剂组合物的作用。

按照本发明的香烟滤毒剂组合物, 其中所使用的铜盐包括: 硫酸铜, 醋酸铜, 碳酸铜, 氯化铜和硝酸铜; 所使用的镍盐包括: 氯化镍, 硫酸镍, 硝酸镍; 所使用的铁盐包括: 氯化铁, 硝酸铁, 硫酸铁, 草酸铁。优选使用铜盐, 特别优选使用硝酸铜。

按照本发明的香烟滤毒剂组合物，其中，所述的铜盐、镍盐或铁盐或其混合物的用量优选为1.0—5.0%（重量）。

按照本发明的香烟滤毒剂组合物，其中所使用的磷酸或其可溶性盐，钼酸或其可溶性盐，磷钼酸或其可溶性盐，磷钨酸或其可溶性盐，或它们的混合物的作用一方面是促进CO向CO₂的转化，另一方面也起到颜色指示剂的作用。颜色变化愈快，表明CO的转化速度愈快；颜色变化愈深，表明CO的浓度愈高。这对于将本发明的组合物用于单独的过滤嘴或过滤器中，或是需要用颜色变化来显示CO或其他气体的转化时是很重要的。所使用的磷钼酸的可溶性盐包括：磷钼酸钠、磷钼酸钾和磷钼酸铵；所述的磷钨酸的可溶性盐包括：磷钨酸钠、磷钨酸钾和磷钨酸铵；该组分的用量优选为0.05—1.0%（重量）。

本发明的香烟滤毒剂组合物中所使用的多孔透气性载体可以是催化剂领域中熟练技术人员所公知的载体，包括无机载体和有机载体。无机载体为，例如氧化铝、氧化硅、硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝、沸石、分子筛、碳粒、玻璃棉和硅胶等，有机载体为，例如聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素类化合物如醋酸纤维素、丙酸纤维素和甲基纤维素以及高吸水性树脂等。优选无机载体，特别优选硅胶。载体的用量优选为90.0—95.0%（重量）。

作为在本发明的香烟滤毒剂组合物中使用的载体，其一方面起负载活性组分的作用，另一方面也选择性地吸附和吸收一些有害气体组分、固体烟尘和焦油等的作用。因此，其比表面积和孔径以及孔体积对其性能有很大的影响。按照本发明，所使用的载体的比表面积为200—6000米²/克，优选为300—1000米²/克，孔径为1—20纳米，优选为2—10纳米，孔体积为0.2—2.0毫升/克，优选为0.3—1.0毫升/克。

本发明的香烟滤毒剂组合物优选为颗粒状，其颗粒大小在20—300目的范围内，优选为20—120目。

本发明的香烟滤毒剂组合物也可用于单独的过滤嘴中。在此情况下，本发明的组合物为颗粒状，其颗粒大小在1—8毫米的范围内。

为了使吸烟时的口感和味道保持不变，可根据烟草品质以及所使用的滤嘴材质的不同，进一步向本发明的香烟滤毒剂组合物中添加PH值调节剂，例如柠檬酸、磷酸、醋酸、盐酸、钼酸、碳酸氢钠或磷酸钠等。

本发明的香烟滤毒剂组合物除了可以降低CO、焦油、烟尘等有害物质之外，对香烟吸燃过程中产生的气体有害物质，例如硫化氢、氨、丙酮、苯类化合物、醛类化合物以及挥发性亚硝胺等化合物也有净化作用。

本发明还涉及一种香烟滤毒剂组合物的制备的方法，包括下述步骤：

(1) 分别制备钼盐或铂盐的水溶液，磷酸或其可溶性盐、钼酸或其可溶性盐、磷钼酸或其可溶性盐、磷钨酸或其可溶性盐、或它们的混合物的水溶液以及铜盐、镍盐或铁盐或其混合物的水溶液，将所制得的三种水溶液充分混合，在室温下放置8—16小时，然后在60—70℃减压蒸馏至干；

(2) 将步骤(1)得到的固体物质溶于水以得到其水溶液；

(3) 选择一种多孔透气性载体；

(4) 将步骤(3)所选择的载体与步骤(2)得到的水溶液搅拌下混合均匀，浸泡2—8小时，然后将所得到的混合物在50—80℃干燥至干，然后在室温下、大气中老化12—48小时。

按照本发明的方法，其中所述的载体选自氧化铝、氧化硅、硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝、沸石、分子筛、高吸水性树脂、碳粒、聚乙烯醇、聚乙二醇、醋酸纤维素、丙酸纤维素、甲基纤维素、玻璃棉或硅胶。优选硅胶。其用量为85.0—98.0%（重量），优选为90.0—95.0%（重量）。所使用的载体的比表面积为200—6000米²/克，优选为300—1000米²/克，孔径为1—20纳米，优选为2—10纳米，孔体积为0.2—2.0毫升/克，优选为0.3—1.0毫升/克。

按照本发明的方法，其中所使用的钯盐为硫酸钯，氯化钯，醋酸钯和硝酸钯；可用的铂盐包括氯铂酸钠，铂氢酸钾；其中特别优选的钯盐为氯化钯。其用量为0.5—8.0 %（重量），优选为1.0—5.0 %（重量）。

按照本发明的方法，其中所使用的铜盐包括：硫酸铜，醋酸铜，碳酸铜、氯化铜和硝酸铜；所使用的镍盐包括：氯化镍，硫酸镍，硝酸镍；所使用的铁盐包括：氯化铁，硝酸铁，硫酸铁，草酸铁。优选使用铜盐，特别优选使用硝酸铜。其用量为0.5—8.0%（重量），优选为1.0—5.0%（重量）。

按照本发明的方法，其中在所述的步骤（4）中进一步加入ClO₂（二氧化氯）或H₂O₂的水溶液。处理过程中ClO₂或H₂O₂的加入，可以使得到的最终组合物的颜色显示速度加快，此外也起到杀菌和使本发明的滤毒剂组合物的活性大大提高的作用。

本发明的组合物可用于各种类型香烟的滤嘴中。当用于香烟滤嘴中时，可以置于滤嘴的与香烟相邻接的位置，也可以置于滤嘴的中部，或掺混于纤维束中，其用量可以根据要求来进行调整，例如从0.1—0.4克不等。此外，本发明的香烟滤毒剂组合物也可以用于可重复使用的单独

的过滤嘴或过滤器中。本发明的组合物除了可用于香烟滤嘴中之外，还可用于汽车尾气处理、空气净化以及防毒面罩滤毒剂等。

实施例

以下用实施例和试验例进一步说明本发明，但并不是限制本发明。

实施例1

将4克氯化钡、3.5克氯化铜和0.5克磷钼酸溶于水中，分别制得其水溶液。将所制得的三种水溶液充分混合，静置12小时，然后在80℃将其减压蒸馏至干。然后将得到的固体溶于水中，得到其水溶液；取92克40—80目水合硅胶（青岛海洋化工厂生产），将所述的水溶液与水合硅胶搅拌下混合均匀，浸泡10小时，在60℃干燥至干。将得到的固体物在室温下、大气中老化24小时，得到本发明的香烟滤毒剂，它是一种黄色的固体物质。

实施例2

将0.2克氯化钡溶于水中制得20毫升的氯化钡水溶液。将0.15克磷钼酸溶于水中制得15毫升的磷钼酸水溶液。将1.0克硝酸铜溶于水中制得20毫升的硝酸铜水溶液。将所制得的三种水溶液混合均匀，静置12小时，然后在80℃减压蒸馏至干。取20克水合硅胶（颗粒大小为40—80目），将所述的水溶液与水合硅胶搅拌下混合均匀，浸泡6小时，然后添加5毫升浓度为5%的二氧化氯水溶液，混合均匀，然后在60℃干燥至干。将得到的固体物在室温下、大气中老化36小时，得到本发明的香烟滤毒剂。

实施例3

重复实施例2的方法，只是所使用的硅胶的颗粒大小为20—40目，用磷酸钠代替磷钼酸，硝酸铜的用量减少一半。

实施例4

重复实施例2的方法，只是所使用的硅胶的颗粒大小为80—100目，用20毫升含0.5克硝酸铜和0.5克氯化铜的水溶液代替其中的硝酸铜水溶液，用10毫升含0.05克钼酸和0.1克磷钼酸代替其中的磷钼酸水溶液。

实施例5

重复实施例2的方法，只是用15克100—150目的氧化铝代替20克的水合硅胶，钼盐用量减少25%，磷钼酸的用量减少1/3，硝酸铜的用量减少20%，二氧化氯的用量减少50%。

实施例6

重复实施例2的方法，只是硅胶用量减少一半，磷钼酸用量减少一半，用5毫升含0.5克硝酸镍的水溶液代替其中的硝酸铜水溶液。

实施例7

重复实施例2的方法，只是用5毫升含0.05克的氯铂酸水溶液和10毫升含0.1克的氯化钯水溶液代替其中的氯化钯水溶液，用10毫升含0.1克的磷钼酸水溶液和5毫升含0.05克的钼酸铵水溶液代替其中的磷钼酸水溶液，用3毫升含0.06克三氯化铁的水溶液和10毫升含0.8克硝酸铜和0.4克氯化铜的水溶液代替其中的硝酸铜水溶液。

实施例8

重复实施例7的方法，只是用20毫升含0.3克氯化钯的水溶液代替其中的氯铂酸水溶液和氯化钯水溶液，用3毫升含0.1克硝酸镍的水溶液代替其中的三氯化铁水溶液。

实施例9

重复实施例8的方法，只是用20克40—60目沸石代替其中的硅胶。

试验例

测定了本发明的滤毒剂组合物对香烟吸燃过程中产生的有害物质如CO、焦油等的降低作用。

试验例1

将不同用量的本发明的组合物置于滤嘴的远离香烟的端部，然后按照下述方法，测试烟气通过加有本发明的组合物的滤嘴后，CO和焦油的除去效果。测试是在温度为22~27℃，相对湿度为76~85%的环境条件下进行的。

测试所采用的设备包括：

- a、检气管：江苏仪征市宁达电子仪器厂，相对误差<25%；
- b、天平（1/10000）；
- c、真空干燥器（V=14.5L）；
- d、真空泵；
- e、秒表；
- f、玻璃注射器（100ml）；
- g、其他辅助器皿。

测试步骤：

- a、将真空干燥器抽真空泵93.3kPa（V=14.51）；

- b、以负压连续吸燃香烟，控制燃烧时间为5min左右；
- c、放空平衡干燥器内外大气压；
- d、用100ml注射器抽取干燥器内的烟气100ml备测；
- e、用检气管（50—1000ppm）检测烟气中CO含量；
- f、以称量法，测得滤嘴前后质量变化，通过空白试验，进行效果比较，计算出加净化层前后质量变化。

测试所采用的香烟为云南卷烟厂生产的云烟牌卷烟，测试样品卷烟的物性数据如下：

烟丝质量：0.7240~0.8073g/支。

烟嘴质量：0.1398~0.1513g/支。

吸烟过程产生焦油的理论值：43.44~48.44mg/支。

对每一个样品的测试都用四组卷烟、每组四支来进行实测：

1、对照组1—空白（无任何滤嘴）

焦油、烟尘产生量：29.1~35.4mg/支。

CO气体产生量：18.1~19.3mg/支。

2、对照组2—采用普通纤维滤嘴：

焦油、烟尘吸附量：12.1~13.0mg/支。

CO吸附量：0

3、滤嘴中添加了本发明的组合物：

表1*

样品 (实施 例)	CO残留量 (mg/支)	CO净化率 (%)	焦油、烟尘 吸附量 (mg/支)	焦油、烟尘的 净化率 (%)	组合物 用量 (克)
实 施 例 7	7.25~9.97	59.5~48.3	16.0~12.9	45.2~44.3	0.1
	6.34~9.43	65.0~51.1	25.3~24.3	71.5~83.5	0.2
	5.44~7.25	69.9~62.4	23.1~14.1	65.3~48.5	0.3
	4.53~5.44	75.0~71.8	18.5~21.9	80.5~75.3	0.4
实 施 例 4	6.34~9.06	65.0~53.1	17.7~14.8	50.0~50.9	0.1
	5.71~6.89	68.5~64.3	26.2~19.7	74.0~67.7	0.2
	4.53~5.44	75.0~71.8	25.2~14.3	71.2~49.1	0.3
	2.81~4.53	84.5~76.5	30.0~20.6	84.7~70.8	0.4

*对于本发明的每一种香烟滤毒剂组合物，将CO转化为CO₂的响应时间均小于3秒。

试验例1主要是为了检验本发明的组合物对CO的转化能力。在该试验例中，本发明的滤毒剂组合物置于滤嘴的远离香烟的端部，香烟吸燃产生的气体、焦油以及烟尘首先要通过纤维滤嘴部分，由滤嘴端部的本发明的组合物吸附的焦油以及烟尘的量相对减少，因此，与将本发明的组合物置于滤嘴的靠近香烟的一端（如下述试验例2所述）相比较，CO的转化率要高。

试验例2

采用中华人民共和国行业标准YC/T30—1996“卷烟烟气气相中一氧化碳的测定—非散射红外法”（相应于CORESTA NO. 5: 1993），对本发明的香烟滤毒剂组合物滤除CO的效果进行了测试，测试结果见下表2：

表2*

样品（实施例）	CO残留量（mg）	CO去除率（%）	用量（克）
2	13.04	29.0	0.1
3	13.70	20.0	0.1
4	13.50	19.2	0.1
7	10.40	37.7	0.1
8	11.80	29.7	0.1

*该试验例中，本发明的组合物置于滤嘴的靠近香烟的一端。

如表3所示，加有本发明的滤毒剂组合物的香烟，经过过滤嘴后的废气中的CO量大大降低，表明本发明的滤毒剂组合物能有效地降低香烟吸燃过程中产生的CO。

试验例3

采用中华人民共和国行业标准YC/T30—1996“卷烟烟气气相中一氧化碳的测定—非散射红外法”（相应于CORESTA NO. 5: 1993）和GB5606.5—1996，对本发明的香烟滤毒剂组合物滤除CO的效果、降低焦油和降低总粒相物的效果进行了测试，测试采用青岛卷烟厂生产的红锡包牌烤烟型香烟和青岛卷烟厂生产的双马牌混合型香烟。对照试验和测试试验各用四十支香烟。

（1）对烤烟型香烟的测试

对照试验用的卷烟数量为四十支，总长度为84毫米，烟蒂长度为28毫米；测试试验用的卷烟数量为四十支，总长度为94毫米，烟蒂长

度为38毫米；滤嘴长度为30毫米，水松纸长度为35毫米，每支香烟中本发明的组合物的用量为0.1克。测定结果见表3：

表3*

项目	对照	测试
总粒相物 (mg)	23.72	17.56
水分 (mg)	4.30	3.21
烟气烟碱量 (mg)	1.42	1.26
焦油量 (mg)	18.0	13.1
平均抽吸口数	10.0	9.6
CO量 (mg)	17.9	14.8

*该试验例中，本发明的组合物置于滤嘴的靠近香烟的一端，所用的组合物为实施例6制得的组合物。

(2) 对混合型香烟的测试

对照试验用的卷烟数量为四十支，总长度为84毫米，烟蒂长度为28毫米；测试试验用的卷烟数量为四十支，总长度为92毫米，烟蒂长度为37毫米；滤嘴长度为29毫米，水松纸长度为33毫米，每支香烟中本发明的组合物的用量为0.1克。测定结果见表4：

表4*

项目	对照	测试
总粒相物 (mg)	22.29	15.97
水分 (mg)	4.18	2.13
烟气烟碱量 (mg)	1.64	1.26
焦油量 (mg)	16.5	12.6
平均抽吸口数	9.1	8.9
CO量 (mg)	16.7	13.7

*该试验例中，本发明的组合物置于滤嘴的靠近香烟的一端，所用的组合物为实施例7制得的组合物。

如表4所示，本发明的滤毒剂组合物不仅能将香烟吸燃过程中产生的CO大量转化为无毒的CO₂，而且还能显著降低吸燃过程中产生的其他有害物质，例如烟尘、焦油，但对烟碱的量影响不大。

工业应用性

本发明的滤毒剂组合物不仅可以用于香烟滤嘴中，也可以用于汽车尾气的净化、室内空气的净化以及用于防毒面罩中。

权 利 要 求 书

1、一种香烟滤毒剂组合物，包括：

(1) 0.5—8.0%（重量）的一种选自可溶性钨盐，钨酸或其盐，或它们的混合物中的物质；

(2) 0.05—2.0%（重量）的一种选自磷酸或其可溶性盐，钨酸或其可溶性盐，磷钨酸或其可溶性盐，磷钨酸或其可溶性盐，或它们的混合物的物质；

(3) 0.5—8.0%（重量）的铜、镍或铁的可溶性盐或其混合物；以及

(4) 85.0—98.0%(重量)的多孔透气性载体。

2、如权利要求1所述的组合物，其中所述的钨盐选自硫酸钨，氯化钨，醋酸钨和硝酸钨；所述的钨盐选自氯钨酸钠，氯钨酸钾或氯钨酸。

3、如权利要求2所述的组合物，其中所述的钨盐为氯化钨。

4、如权利要求1所述的组合物，其中所述的钨盐或钨盐的用量为1.0—5.0%（重量）。

5、如权利要求1所述的组合物，其中所述的载体为比表面积为200—6000米²/克、孔径为1—20纳米、孔体积为0.2—2.0毫升/克的载体。

6、如权利要求1所述的组合物，其中所述的载体的用量为90.0—95.0%（重量）。

7、如权利要求1所述的组合物，其中所述的载体选自氧化铝、氧化硅、硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝、沸石、分子筛、高吸水性树脂、碳粒、聚乙烯醇、聚乙二醇、醋酸纤维素、丙酸纤维素、甲基纤维素、玻璃棉或硅胶。

8、如权利要求7所述的组合物，其中所述的载体为硅胶。

9、如权利要求1所述的组合物，其中，所述的铜盐包括：硫酸铜，醋酸铜，碳酸铜，氯化铜和硝酸铜；所述的镍盐包括：氯化镍，硫酸镍，硝酸镍；所述的铁盐包括：氯化铁，硝酸铁，硫酸铁，草酸铁。

10、如权利要求1所述的组合物，其中，所述的铜盐、镍盐或铁盐的用量为1.0—5.0%（重量）。

11、如权利要求1所述的组合物，其中所述的可溶性磷钼酸盐包括：磷钼酸钠和磷钼酸钾以及磷钼酸铵；所述的磷钨酸盐包括：磷钨酸钠和磷钨酸钾以及磷钨酸铵。

12、如权利要求1所述的组合物，其为固体颗粒，颗粒大小为20目～300目。

13、如权利要求1所述的组合物，其为固体颗粒，颗粒大小为1—8毫米。

14、如权利要求1所述的组合物，进一步加入选自柠檬酸、磷酸、醋酸、盐酸、钼酸、碳酸氢钠或磷酸钠的一种PH值调节剂。

15、一种香烟滤毒剂组合物的制备的方法，包括下述步骤：

（1）分别制备钼盐或铂盐的水溶液，磷酸或其可溶性盐、钼酸或其可溶性盐、磷钼酸或其可溶性盐、磷钨酸或其可溶性盐、或它们的混合物的水溶液以及铜盐、镍盐或铁盐或其混合物的水溶液，将所制得的三种水溶液充分混合，在室温下放置8—16小时，然后在60—80℃减压蒸馏至干；

（2）将步骤（1）得到的固体物质溶于水以得到其水溶液；

（3）选择一种多孔透气性载体；

（4）将步骤（3）所选择的载体与步骤（2）得到的水溶液搅拌下混合均匀，浸泡2—8小时，然后将所得到的混合物在50～80℃干燥至干，然后在室温下、大气中老化12～48小时。

16、如权利要求15所述的方法，其中所述的载体选自氧化铝、氧化硅、硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝、沸石、分子筛、吸水性树脂、碳粒、聚乙烯醇、聚乙二醇、醋酸纤维素、丙酸纤维素、甲基纤维素、玻璃棉或硅胶。

17、如权利要求16所述的方法，其中所述的载体为硅胶。

18、如权利要求15所述的方法，其中所述的钨盐选自硫酸钨，氯化钨，醋酸钨和硝酸钨；所述的铂盐选自氯铂酸钠，氯铂酸钾或氯铂酸。

19、如权利要求18所述的方法，其中所述的钨盐为氯化钨。

20、如权利要求15所述的方法，其中所述的铜盐选自硫酸铜，醋酸铜，碳酸铜，氯化铜和硝酸铜；所述的镍盐选自氯化镍，硫酸镍，硝酸镍；所述的铁盐选自氯化铁，硝酸铁，硫酸铁，草酸铁。

21、如权利要求15所述的方法，其中所述的可溶性磷钼酸盐选自磷钼酸钠和磷钼酸钾以及磷钼酸铵；所述的磷钨酸盐选自磷钨酸钠和磷钨酸钾以及磷钨酸铵。

22、如权利要求15所述的方法，其中在所述的步骤（4）中进一步加入 ClO_2 或 H_2O_2 的水溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN98/00083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ B01D53/62, A24D3/06,3/16

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ B01D 53/62;B01J37/02;A24D3/06,3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Chinese Patent Documents 1985-today

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

TRS FORM;JP ABs;CN ABs

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
Y	US-5258340; 02.11.93; Philip Morris Inc.; the whole document	1-22
Y	JP-63310627; 19.12.88; TOPY KK; the whole document	1-22
Y	JP-60216843; 30.10.85; PATENT KK; the whole document	1-22
A	US-4908192; 13.03.90; TI Corporate Serviced Ld.	1-22
A	US-4524051; 18.06.85; U.K.Atomic Energy Authrity	1-22
A	JP-5718974; 30.01.82; KOWA KK	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 SEP 1998 (11.09.98)

Date of mailing of the international search report

24 SEP 1998 (24.09.98)

Name and mailing address of the ISA/

The Chinese Patent Office
6, Xitucheng Road, Haidian District,
Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

HE Yuefeng

Telephone No. 86-10-62093928

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN98/00083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US-5258340	02.11.93	FI-920617	13.02.92
		NO-920589	14.02.92
		CA-2061066	16.08.92
		EP-499402A1	19.08.92
		JP-5092140	16.04.93
JP-63310627	19.12.88	None	/
JP-60216843	30.10.85	None	/
US-4908192	13.03.90	WO88/00859	11.02.88
US-4524051	18.06.85	GB-2134004A1	08.08.84
		EP-116785A1	29.08.84
JP-5718974	30.01.82	None	/

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN98/00083

A. 主题的分类

IPC⁶ B01D53/62, A24D3/06,3/16

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁶ B01D 53/62;B01J37/02;A24D3/06,3/16

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

1985 年以后出版的中国发明和实用新型专利文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

TRS 表格数据库、日本专利文摘光盘、中国专利文摘光盘; 一氧化碳、香烟

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
Y	US-5258340 ; 02.11 月 1993(021193); Philip Morris Inc.; 全文	1 - 22
Y	JP-63310627 ; 19.12 月 1988(191288); TOPY 株式会社; 全文	1 - 22
Y	JP-60216843 ; 30.10 月 1985(301085); PATENT 会社; 全文	1 - 22
A	US-4908192 ; 13.3 月 1990(130390); TI Corporate Services Ltd.	1 - 22
A	US-4524051 ; 18.6 月 1985(180685); U.K.Atomic Energy Auth.	1 - 22
A	JP-5718974 ; 30.1 月 1982(300182); KOWA 株式会社	1 - 22

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

11.9 月 1998

国际检索报告邮寄日期

24. 9 月 1998 (24. 09. 98)

国际检索单位名称和邮寄地址

中国专利局

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-10-62019451

受权官员

何越峰
何越峰印

电话号码: 86-10-62033928

国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN98/00083

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US-5258340	02.11 月 1993	FI-920617	13.2 月 1992
		NO-920589	14.2 月 1992
		CA-2061066	16.8 月 1992
		EP-499402A1	19.8 月 1992
		JP-5092140	16.4 月 1993
JP-63310627	19.12 月 1988	无	/
JP-60216843	30.10 月 1985	无	/
US-4908192	13.3 月 1990	WO88/00859	11.2 月 1988
US-4524051	18.6 月 1985	GB-2134004A1	08.8 月 1984
		EP-116785A1	29.8 月 1984
JP-5718974	30.1 月 1982	无	/